

16.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Dezember 2002 (19.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/100538 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 23/46,**
37/18, C07D 303/02, C07C 5/10

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/06348**

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Juni 2002 (10.06.2002)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
101 28 204.4 11. Juni 2001 (11.06.2001) **DE**

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];** 67056 Ludwigshafen (DE). **VANOPPEN, Dominic [BE/BE];** Dahlialaan 12, B-2950 Kapellen (BE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BÖTTCHER, Arnd [DE/DE];** Siebenpfeifferstrasse 15, 67227 Frankenthal (DE). **ARNDT, Jan-Dirk [DE/DE];** Uhlandstrasse 2, 68167 Mannheim (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(74) Anwälte: **KINZEBACH, Werner** usw.; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF CYCLOALIPHATIC COMPOUNDS (I) HAVING SIDE CHAINS WITH EPOXY GROUPS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CYCLOALIPHATISCHEN VERBINDUNGEN (I), DIE SEITENKETTEN MIT EPOXIDGRUPPEN AUFWEISEN

(57) Abstract: A method for the production of cycloaliphatic compounds (I) having side chains with epoxy groups by heterogeneous-catalytic hydrogenation of a compound (II) having at least one carbocyclic, aromatic group and at least one side chain with at least one epoxy group, on a ruthenium catalyst, characterized in that the ruthenium catalyst is obtained by i) single or multiple treatment of an amorphous silicon dioxide based carrier material with a halogen-free aqueous solution of a low-molecular ruthenium compound and subsequent drying of the treated carrier material at a temperature of less than 200° C, ii) reduction of the solid obtained in I) with hydrogen at a temperature ranging from 100 to 350° C, wherein step ii) is carried out directly after step i).

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von cycloaliphatischen Verbindungen (I), die Seitenketten mit Epoxidgruppen aufweisen durch heterogen-katalytische Hydrierung einer Verbindung (II), die wenigstens eine carbocyclische, aromatische Gruppe und wenigstens eine Seitenkette mit wenigstens einer Epoxid-Gruppe aufweist, an einem Ruthenium-Katalysator, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Ruthenium-Katalysator erhältlich ist durch: i) ein oder mehrfaches Behandeln eines Trägermaterials auf Basis von amorphem Siliziumdioxid mit einer halogenfreien wässrigen Lösung einer niedermolekularen Rutheniumverbindung und anschließendes Trocknen des behandelten Trägermaterials bei einer Temperatur unterhalb 200 °C; ii) Reduktion des in (i) erhaltenen Feststoffs mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 350 °C, wobei man Schritt (ii) unmittelbar im Anschluss an Schritt (i) durchführt.

WO 02/100538 A2

Verfahren zur Herstellung von cycloaliphatischen Verbindungen I, die Seitenketten mit Epoxidgruppen aufweisen

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von cycloaliphatischen Verbindungen I, die Seitenketten mit Epoxidgruppen aufweisen, durch heterogen-katalytische Hydrierung einer Verbindung II, die wenigstens eine carbocyclische, aromatische Gruppe und wenigstens eine Seitenkette mit wenigstens einer Epoxid-Gruppe aufweist, an einem Ruthenium-Katalysator.

Die Herstellung von cycloaliphatischen Oxiranverbindungen I, die keine aromatischen Gruppen aufweisen, ist für die Herstellung licht- und witterungsbeständiger Lacksysteme von besonderem Interesse. Grundsätzlich sind derartige Verbindungen durch Hydrierung von aromatischen Verbindungen II mit Oxirangruppen aufweisenden Seitenketten wie Glycidylgruppen herstellbar. Die Verbindungen I werden daher auch als "kernhydrierte" Oxiranverbindungen bezeichnet. Die Verbindungen II sind als Bestandteile von Lacksystemen seit langem bekannt (siehe J.W. Muskopf et al. "Epoxy Resins" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition on CD-ROM).

Problematisch ist jedoch die hohe Reaktivität der Oxirangruppen in der katalytischen Hydrierung. Unter den für die Hydrierung des aromatischen Kerns üblicherweise erforderlichen Reaktionsbedingungen werden diese Gruppen häufig zu Alkoholen reduziert. Aus diesem Grunde muss man die Hydrierung der Verbindungen II unter möglichst milden Bedingungen durchführen. Dies bedingt naturgemäß jedoch eine Verlangsamung der gewünschten Aromatenhydrierung.

Die US-A 3 336 241 lehrt zur Herstellung cycloaliphatischer Verbindungen mit Epoxygruppen die Hydrierung von aromatischen Epoxyverbindungen mit Rhodium- und Rutheniumkatalysatoren. Die Aktivität der Katalysatoren nimmt nach einer Hydrierung so stark ab, daß in einem technischen Verfahren der Katalysator nach jeder Hydrierung gewechselt werden muß. Zudem lässt die Selektivität der dort beschriebenen Katalysatoren zu wünschen übrig.

Die DE-A 36 29 632 und die DE-A 39 19 228 lehren die selektive Hydrierung der aromatischen Molekülteile von Bis[glycidylphenyl]methan (Bisphenol F) bzw. von 2,2-Bis[p-glycidylphenyl]propan (Bisphenol A) an Rutheniumoxidhydrat. Hierdurch wird
5 die Selektivität der Hydrierung bezüglich der zu hydrierenden aromatischen Gruppen verbessert. Auch nach dieser Lehre empfiehlt es sich jedoch, den Katalysator nach jeder Hydrierung zu regenerieren, wobei sich die Abtrennung des Katalysators von der Reaktionsmischung als problematisch erweist.

10

Die EP-A 678512 lehrt die selektive Hydrierung der aromatischen Molekülteile von aromatischen Verbindungen mit Oxirangruppen an Rutheniumkatalysatoren, vorzugsweise Rutheniumoxidhydrat, in Gegenwart von 0,2 bis 10 Gew.-% Wasser, bezogen auf den Reaktions-
15 ansatz. Durch die Anwesenheit von Wasser wird zwar die Abtrennung des Katalysators von der Reaktionsmischung erleichtert, die übrigen Nachteile dieser Katalysatoren wie geringe Standzeit werden hierdurch jedoch nicht behoben.

20 Die Verfahren des Standes der Technik haben den Nachteil, dass die eingesetzten Katalysatoren nur geringe Standzeiten aufweisen und in der Regel nach jeder Hydrierung aufwendig regeneriert werden müssen. Auch lässt die Aktivität der Katalysatoren zu wünschen übrig, so dass unter den für eine selektive Hydrierung erforderlichen Reaktionsbedingungen nur geringe Raum-Zeit-Ausbeuten, bezogen auf den eingesetzten Katalysator erhalten werden.
25 Dies ist jedoch im Hinblick auf die hohen Kosten für Ruthenium und damit für den Katalysator wirtschaftlich nicht vertretbar.

30 Es stellte sich somit die Aufgabe, ein selektives Verfahren für die Hydrierung aromatischer Verbindungen II zu den "kernhydrierten" Verbindungen I bereitzustellen, mit dem hohe Raum-Zeit-Ausbeuten bezogen auf den eingesetzten Katalysator erreicht werden können und in welchem die eingesetzten Katalysatoren ohne Aufar-
35 beitung mehrfach für Hydrierungen eingesetzt werden können.

Diese Aufgabe wurde überraschenderweise gelöst durch Verwendung von Ruthenium-Katalysatoren, die erhältlich sind durch:

- 40 i) ein oder mehrfaches Behandeln eines Trägermaterials auf Basis von amorphem Siliziumdioxid mit einer halogenfreien wässrigen Lösung einer niedermolekularen Rutheniumverbindung und anschliessendes Trocknen des behandelten Trägermaterials bei einer Temperatur unterhalb 200°C, vorzugsweise
45 bei Temperaturen $\leq 180^\circ\text{C}$ und insbesondere $\leq 150^\circ\text{C}$,

- ii) Reduktion des in i) erhaltenen Feststoffs mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 350°C, vorzugsweise 150 bis 350°C und insbesondere 200 bis 320°C,

5 wobei man und Schritt ii) unmittelbar im Anschluss an Schritt i) durchführt.

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von cycloaliphatischen Verbindungen I, die Seitenketten
10 mit Epoxidgruppen aufweisen, durch heterogen-katalytische Hydrierung einer Verbindung II, die wenigstens eine carbocyclische, aromatische Gruppe und wenigstens eine Seitenkette mit wenigstens einer Epoxid-Gruppe aufweist, an einem Ruthenium-Katalysator, das dadurch gekennzeichnet ist, dass als Katalysator ein vorstehend
15 definierter Ruthenium-Katalysator eingesetzt wird.

Das erfindungsgemässe Verfahren zeichnet sich durch hohe Aktivitäten und hohe Selektivitäten der eingesetzten Katalysatoren bezüglich der Hydrierung der aromatischen Molekülteile in den Ver-
20 bindungen II aus. Die Aktivitäten liegen deutlich oberhalb der Aktivitäten, die in den Verfahren des Standes der Technik erreicht werden, bei vergleichbarer bzw. verbesserter Selektivität. Aufgrund dessen können hohe Raum-Zeit-Ausbeuten bereits unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen erreicht werden. Zu-
25 dem zeichnen sich die im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Katalysatoren durch hohe Standzeiten aus.

Es wird vermutet, dass die hohe Aktivität der im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Katalysatoren auf die besonderes gute
30 Verteilung des Rutheniums auf der Oberfläche des Trägermaterials und auf die weitgehende Abwesenheit von Halogen im Trägermaterial zurückgeführt werden kann. Herstellungsbedingt liegt das Ruthenium in den erfindungsgemässen Katalysatoren als metallisches Ruthenium vor. Elektronenmikroskopische Untersuchungen (TEM) der
35 Katalysatoren haben gezeigt, dass das Ruthenium auf dem Trägermaterial in atomar-disperser Form und/oder in Form von Ruthenium-Partikeln vorliegt, die nahezu ausschliesslich, d.h. zu mehr als 90 %, vorzugsweise zu mehr als 95 %, bezogen auf die Anzahl der sichtbaren Partikel, als isolierte Partikel mit Durchmessern unterhalb 10 nm, insbesondere unterhalb 7 nm vorliegen. Mit anderen
40 Worten, der Katalysator enthält im Wesentlichen keine, d.h. zu weniger als 10 %, insbesondere weniger als 5 % Ruthenium-Partikel und/oder Agglomerate von Rutheniumpartikeln mit Durchmessern oberhalb 10 nm. Durch die Verwendung halogenfreier Rutheniumprä-
45 kursorien und Lösungsmittel bei der Herstellung liegt der Chlorgehalt der erfindungsgemäss eingesetzten Katalysatoren zudem unterhalb 0,05 Gew.-% (< 500 ppm), bezogen auf das Gesamtgewicht des

Katalysators. Hier und im Folgenden sind alle ppm-Angaben als Gewichtsanteile zu verstehen, soweit nichts anderes angegeben ist.

Ein wesentlicher Bestandteil der im erfindungsgemäßen Verfahren
5 eingesetzten Katalysatoren ist das Trägermaterial auf Basis von amorphem Siliziumdioxid. Unter dem Begriff "amorph" versteht man in diesem Zusammenhang, dass der Anteil kristalliner Siliziumdioxid-Phasen weniger als 10 % des Trägermaterials ausmacht. Die zur Herstellung der Katalysatoren verwendeten Trägermaterialien kön-
10 nen allerdings Überstrukturen aufweisen, die durch regelmässige Anordnung von Poren im Trägermaterial gebildet werden.

Als Trägermaterialien kommen grundsätzlich alle amorphen Siliziumdioxid-Typen in Betracht, die wenigstens zu 90 Gew.-% aus Siliziumdioxid bestehen, wobei die verbleibenden 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-% des Trägermaterials auch ein anderes oxidisches Material sein können, z.B. MgO, CaO, TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃ oder Alkalimetalloxid. Es versteht sich von selbst, dass das eingesetzte Trägermaterial ebenfalls halogenfrei ist, d. h. der
20 Halogengehalt beträgt weniger als 500 ppm. Vorzugsweise enthält das Trägermaterial nicht mehr als 1 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 0,5 Gew.-% und insbesondere keine nachweisbaren Mengen (< 500 ppm) an Aluminiumoxid, gerechnet als Al₂O₃. In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man Trägermaterialien, die weniger als 500 ppm Fe₂O₃ enthalten. Der Anteil an Alkalimetalloxid resultiert in der Regel aus der Herstellung des Trägermaterials und kann bis zu 2 Gew.-% betragen. Häufig beträgt er weniger als 1 Gew.-%. Geeignet sind auch Alkalimetalloxid-freie Träger (< 0,1 Gew.-%). Der Anteil an MgO, CaO, TiO₂ bzw. an ZrO₂ kann bis zu 10
30 Gew.-% des Trägermaterials ausmachen und beträgt vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%. Geeignet sind aber auch Trägermaterialien, die keine nachweisbaren Mengen dieser Metalloxide enthalten (< 0,1 Gew.-%). In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Trägermaterial halogenfrei, d. h. der Gehalt an Halogen im Trägermaterial beträgt weniger als 500 ppm.

Bevorzugt sind Trägermaterialien, die eine spezifische Oberfläche im Bereich von 30 bis 700 m²/g vorzugsweise 30 bis 300 m²/g (BET-Oberfläche nach DIN 66131) aufweisen.

40

Geeignete amorphe Trägermaterialien auf Basis von Siliziumdioxid sind dem Fachmann geläufig und kommerziell erhältlich (siehe z.B. O.W. Flörke, "Silica" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5th ed. on CD-ROM). Sie können sowohl natürlichen Ursprungs als auch künstlich hergestellt worden sein. Beispiele für
45 geeignete amorphe Trägermaterialien auf Basis von Siliziumdioxid sind Kieselgur, Kieselgele, pyrogene Kieselsäure und Fällungskie-

selsäure. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Katalysatoren Kieselgele als Trägermaterialien auf.

Je nach Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Trägermaterial unterschiedliche Gestalt aufweisen. Sofern das Verfahren als Suspensionsverfahren ausgestaltet ist, wird man zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren üblicherweise das Trägermaterial in Form eines feinteiligen Pulvers einsetzen. Vorzugsweise weist das Pulver Teilchengrößen im Bereich von 1 bis 200 µm insbesondere 1 bis 100 µm auf. Bei Einsatz des Katalysators in Katalysatorfestbetten verwendet man üblicherweise Formkörper aus dem Trägermaterial, die z.B. durch Extrudieren, Strangpressen oder Tablettieren erhältlich sind und die z.B. die Form von Kugeln, Tabletten, Zylindern, Strängen, Ringen bzw. Hohlzylindern, Sternen und dergleichen aufweisen können. Die Abmessungen dieser Formkörper bewegen sich üblicherweise im Bereich von 1 mm bis 25 mm. Häufig werden Katalysatorstränge mit Strangdurchmessern von 2 bis 5 mm und Stranglängen von 2 bis 25 mm eingesetzt.

Der Gehalt an Ruthenium in den Katalysatoren kann über einen breiten Bereich variiert werden. In der Regel wird er wenigstens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 0,2 Gew.-% betragen und häufig einen Wert von 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Trägermaterials und gerechnet als elementares Ruthenium, nicht überschreiten. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Ruthenium im Bereich von 0,2 bis 7 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 0,4 bis 5 Gew.-%.

Die Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Ruthenium-Katalysatoren erfolgt in der Regel dadurch, dass man zunächst das Trägermaterial mit einer halogenfreien wässrigen Lösung einer niedermolekularen Rutheniumverbindung, im Folgenden als (Ruthenium)prekursor bezeichnet, in einer Weise behandelt, dass die gewünschte Menge an Ruthenium vom Trägermaterial aufgenommen wird. Dieser Schritt wird im Folgenden auch als Tränken bezeichnet. Anschliessend wird der so behandelte Träger unter Einhaltung der oben angegebenen Temperaturobergrenzen getrocknet. Gegebenenfalls wird dann der so erhaltene Feststoff erneut mit der wässrigen Lösung des Rutheniumprecursors behandelt und erneut getrocknet. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis die vom Trägermaterial aufgenommene Menge an Rutheniumverbindung dem gewünschten Rutheniumgehalt im Katalysator entspricht.

Das Behandeln bzw. Tränken des Trägermaterials kann in unterschiedlicher Weise erfolgen und richtet sich in bekannter Weise nach der Gestalt des Trägermaterials. Beispielsweise kann man das

Trägermaterial mit der Prekursor-Lösung besprühen oder spülen oder das Trägermaterial in der Prekursor-Lösung suspendieren. Beispielsweise kann man das Trägermaterial in der wässrigen Lösung des Rutheniumprecursors suspendieren und nach einer gewissen
5 Zeit vom wässrigen Überstand abfiltrieren. Über die aufgenommene Flüssigkeitsmenge und die Ruthenium-Konzentration der Lösung kann dann der Rutheniumgehalt des Katalysators in einfacher Weise gesteuert werden. Das Tränken des Trägermaterials kann beispielsweise auch dadurch erfolgen, dass man den Träger mit einer definierten Menge der wässrigen Lösung des Rutheniumprecursors behandelt, die der maximalen Flüssigkeitsmenge entspricht, die das
10 Trägermaterial aufnehmen kann. Zu diesem Zweck kann man beispielsweise das Trägermaterial mit der erforderlichen Flüssigkeitsmenge besprühen. Geeignete Apparaturen hierfür sind die zum Vermengen von Flüssigkeiten mit Feststoffen üblicherweise verwendeten Apparate (siehe Vauck/Müller, Grundoperationen chemischer
15 Verfahrenstechnik, 10. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1994, S. 405 ff.) beispielsweise Taumeltrockner, Tränktrommeln, Trommelmischer, Schaufelmischer und dergleichen.
20 Monolithische Träger werden üblicherweise mit den wässrigen Lösungen des Rutheniumprecursors gespült.

Die zum Tränken eingesetzten wässrigen Lösungen sind vorzugsweise halogenfrei, d.h. sie enthalten kein oder weniger als 500 ppm
25 insbesondere weniger als 100 ppm Halogen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung. Als Rutheniumprecursoren werden daher nur solche Rutheniumverbindungen eingesetzt, die kein chemisch gebundenes Halogen enthalten und die in dem wässrigen Lösungsmittel hinreichend löslich sind. Hierzu zählen z.B. Ruthenium(III)nitrosylnitrat ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$), Ruthenium(III)acetat sowie die Alkalimetallruthenate(IV) wie Natrium- und Kaliumruthenat(IV). Grundsätzlich können aber auch halogenhaltige Rutheniumprecursoren wie RuCl_3 oder Gemische davon mit halogenfreien Rutheniumprecursoren
30 eingesetzt werden.

35 Der Begriff "wässrig" bezeichnet hier Wasser sowie Mischungen von Wasser mit bis zu 50 Vol.-%, vorzugsweise nicht mehr als 30 Vol.-% und insbesondere nicht mehr als 10 Vol.-% eines oder mehrerer mit Wasser mischbarer organischer Lösungsmittel, z.B. Mischungen von Wasser mit C_1 - C_4 -Alkanolen wie Methanol, Ethanol, n- oder Isopropanol. Häufig setzt man Wasser als alleiniges Lösungsmittel ein. Das wässrige Lösungsmittel wird häufig zusätzlich wenigstens eine halogenfreie Säure, z.B. Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Essigsäure, vorzugsweise eine halogenfreie Mineralsäure, zur Stabilisierung des Rutheniumprecursors in
45 der Lösung enthalten. In vielen Fällen setzt man daher eine mit Wasser verdünnte, halogenfreie Mineralsäure, z. B. verdünnte bis

halbkonzentrierte Salpetersäure als Lösungsmittel für den Rutheniumprecursor ein. Die Konzentration des Rutheniumprecursors in den wässrigen Lösungen richtet sich naturgemäss nach der aufzubringenden Menge an Rutheniumprecursor und der Aufnahmekapazität des Trägermaterials für die wässrige Lösung und liegt in der Regel im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%.

Das Trocknen kann nach den üblichen Verfahren der Feststofftrocknung unter Einhaltung der obengenannten Temperaturobergrenzen erfolgen. Die Einhaltung der erfindungsgemässen Obergrenze der Trocknungstemperaturen ist für die Qualität, d.h. die Aktivität des Katalysators wichtig. Ein Überschreiten der oben angegebenen Trocknungstemperaturen führt zu einem deutlichen Verlust an Aktivität. Ein Kalzinieren des Trägers bei höheren Temperaturen, z.B. oberhalb 300°C oder gar 400°C, wie es im Stand der Technik vorgeschlagen wird, ist nicht nur überflüssig sondern wirkt sich auch nachteilig auf die Aktivität des Katalysators aus. Zur Einreichung hinreichender Trocknungsgeschwindigkeiten erfolgt die Trocknung in der Regel bei erhöhter Temperatur z. B. bei wenigstens 40°C, insbesondere wenigstens 70°C und speziell wenigstens 100°C.

Die Trocknung des mit dem Rutheniumprecursor getränkten Feststoffs erfolgt üblicherweise unter Normaldruck wobei zur Förderung der Trocknung auch ein verminderter Druck angewendet werden kann. Häufig wird man zur Förderung der Trocknung einen Gasstrom über bzw. durch das zu trocknende Gut leiten, z.B. Luft oder Stickstoff.

Die Trocknungsdauer hängt naturgemäss von dem gewünschten Grad der Trocknung und der Trocknungstemperatur ab und liegt in der Regel im Bereich von 2 h bis 30 h, vorzugsweise im Bereich von 4 bis 15 h.

Vorzugsweise führt man die Trocknung des behandelten Trägermaterials soweit, dass der Gehalt an Wasser bzw. an flüchtigen Lösungsmittelbestandteilen vor der Reduktion ii) weniger als 5 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 2 Gew.-% und besonders bevorzugt nicht mehr als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Feststoffs ausmacht. Die angegebenen Gewichtsanteile beziehen sich hierbei auf den Gewichtsverlust des Feststoffs, bestimmt bei einer Temperatur von 300 °C, einem Druck von 1 bar und einer Dauer von 10 min. Auf diese Weise kann die Aktivität der erfindungsgemäss verwendeten Katalysatoren weiter gesteigert werden.

Vorzugsweise erfolgt das Trocknen unter Bewegen des mit der Prekursor-Lösung behandelten Feststoffs, beispielsweise durch Trocknen des Feststoffs in einem Drehrohrofen oder einem Drehkugelo-
5 Katalysatoren weiter gesteigert werden.

Die Überführung des nach dem Trocknen erhaltenen Feststoffs in seine katalytisch aktive Form erfolgt erfindungsgemäß durch Hydrieren des Feststoffs bei den oben angegebenen Temperaturen in
10 an sich bekannter Weise (Schritt ii)).

Zu diesem Zweck bringt man das Trägermaterial bei den oben angegebenen Temperaturen mit Wasserstoff oder einer Mischung aus Wasserstoff und einem Inertgas in Kontakt. Der Wasserstoffpartial-
15 druck ist für das Ergebnis der Reduktion von untergeordneter Bedeutung und wird in der Regel im Bereich von 0,2 bar bis 1,5 bar variiert werden. Häufig erfolgt die Hydrierung des Katalysatormaterials bei Wasserstoffnormaldruck im Wasserstoffstrom. Vorzugsweise erfolgt das Hydrieren unter Bewegen des in i) erhaltenen
20 Feststoffs, beispielsweise durch Hydrieren des Feststoffs in einem Drehrohrofen oder einem Drehkugelo-Ofen. Auf diese Weise kann die Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren weiter gesteigert werden.

25 Im Anschluss an die Hydrierung kann der Katalysator zur Verbesserung der Handhabbarkeit in bekannter Weise passiviert werden, z.B. indem man den Katalysator kurzfristig mit einem Sauerstoffhaltigen Gas, z.B. Luft, vorzugsweise jedoch mit einer 1 bis 10 Vol.-% Sauerstoff enthaltenden Inertgasmischung behandelt.

30

Als Ausgangsverbindungen II kommen alle organischen Moleküle in Betracht, die mindestens eine carbocyclische aromatische Gruppe, vorzugsweise wenigstens einen Benzolring, und wenigstens eine Seitenkette mit Oxirangruppe tragen. In der Regel handelt es sich
35 bei den Seitenketten um epoxidierte C₃-C₁₀-Alkenylgruppen, z.B. um Glycidylgruppen (2,3-Oxypropen-1-yl), die unmittelbar, oder über ein Heteroatom, z.B. über Sauerstoff oder Stickstoff, oder über eine Carboxyl- oder eine Carboxamid-Gruppe an den Aromaten gebunden sind. Die Verbindungen II können selbstverständlich eine oder
40 mehrer aromatische Gruppen aufweisen, die über Sauerstoff- oder Stickstoffatome oder über Alkylen- oder Cycloalkylen-Gruppen miteinander verknüpft sind. In den Verbindungen II können selbstverständlich jede der aromatischen Gruppen oder ein Teil der aromatischen Gruppen Seitenketten mit Oxirangruppen aufweisen.

45

9

Bei den Verbindungen II kann es sich sowohl um monomere als auch um oligomere oder polymere Verbindungen handeln.

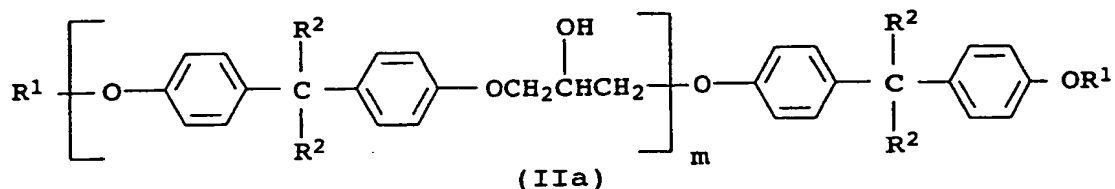
Als Ausgangsverbindungen für das erfindungsgemäße Verfahren sind 5 z.B. folgende Substanzklassen und Stoffe zu nennen:

- Reaktionsprodukte aus Bisphenol A bzw. Bisphenol F oder vergleichbaren Alkylen- oder Cycloalkylen-verbrückten Bisphenol-Verbindungen mit Epichlorhydrin

10

Bisphenol A bzw. Bisphenol F oder vergleichbare Verbindungen können mit Epichlorhydrin und Basen in bekannter Weise (z.B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, VCH (1987) Vol. A9, S. 547) zu Glycidylethern der allgemeinen Formel IIa umgesetzt werden,

15



20

wobei R¹ für $\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_2$, und

25

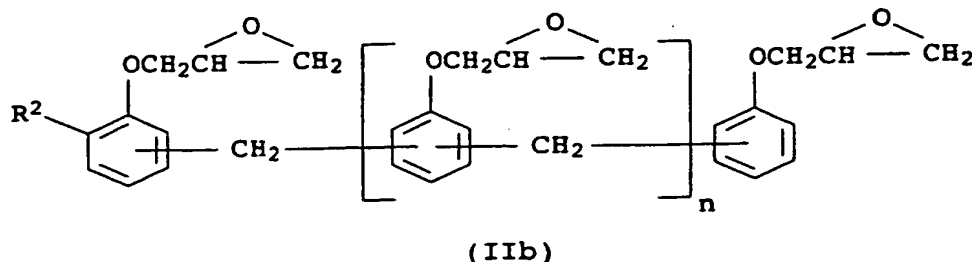
R² für Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe, z.B. Methyl, steht oder zwei an ein Kohlenstoffatom gebundene Reste R² eine C₃-C₅-Alkylengruppe bilden und m für Null bis 40 steht.

30

- Phenol- und Kresolepoxynovolake IIb

Novolake der allgemeinen Formel IIb sind durch säurekatalysierte Reaktion von Phenol bzw. Kresol und Umsetzung der Reaktionsprodukte zu den entsprechenden Glycidylethern erhältlich (s. z.B. Bis[4-(2,3-epoxypropoxy)phenyl]methan):

35



40

45

10

wobei R^2 für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und n für 0 bis 40 steht (siehe J.W. Muskopf et al. "Epoxy Resins 2.2.2" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition on CD-ROM).

5

- Glycidylether von Reaktionsprodukten aus Phenol und einem Aldehyd:

10

Durch säurekatalysierte Umsetzung von Phenol und Aldehyden und anschließende Umsetzung mit Epichlorhydrin sind Glycidylether zugänglich, z.B. ist 1,1,2,2-Tetrakis-[4-(2,3-epoxypropoxy)phenyl]ethan aus Phenol und Glyoxal zugänglich (siehe J.W. Muskopf et al. "Epoxy Resins 2.2.3" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition on CD-ROM).

15

- Glycidylether von Phenol-Kohlenwasserstoffnovolacken, z.B. 2,5-Bis[(glycidyloxy)phenyl]octahydro-4,7-methano-5H-inden und dessen Oligomere.

20

- Aromatische Glycidylamine:

25

Beispielhaft sind die Triglycidylverbindung von p-Aminophenol, 1-(Glycidyloxy)-4-[N,N-bis(glycidyl)amino]benzol, und die Tetraglycidylverbindung von Methylen-diamin Bis(4-[N,N-bis(2,3-epoxypropyl)amino]phenyl)methan zu nennen.

Im einzelnen sind als Verbindungen II weiterhin zu nennen:

Tris[4-(glycidyloxy)phenyl]methan-Isomere. Weiterhin sind zu nennen:

30

- Glycidylester aromatischer Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, z.B. Phthalsäure- und Isophthalsäurediglycidylester.

35 Bevorzug sind Verbindungen II mit Glycidyl-Seitenketten, insbesondere Glycidylether und deren Oligomere, die noch Glycidylgruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte Ausgangsverbindungen sind Di-[p-glycidoxyphenyl]-methan und 2,2-Di-[p-glycidoxyphenyl]-propan und Oligomere dieser Verbindungen, die noch Glycidylgruppen aufweisen.

40

Im erfindungsgemässen Verfahren erfolgt die Hydrierung der Verbindungen II in der Regel in flüssiger Phase. Aufgrund der z.T. hohen Viskosität der Verbindungen II wird man diese vorzugsweise als Lösung bzw. Mischung in einem organischen Lösungsmittel einsetzen. Als organische Lösungsmittel kommen grundsätzlich solche

45

11

in Betracht, die die Verbindung II möglichst vollständig zu lösen vermögen oder sich mit dieser vollständig mischen und die unter den Hydrierungsbedingungen inert sind, d.h. nicht hydriert werden. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind cyclische und alicyclische Ether, z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan, Methyl-tert.-butylether, Dimethoxyethan, Dimethoxypropan, Dimethyldiethylenglykol, aliphatische Alkohole wie Methanol, Ethanol, n- oder Isopropanol, n-, 2-, iso- oder tert.-Butanol sowie aliphatische Etheralkohole wie Methoxypropanol. Die Konzentration an Verbindung II in der zu hydrierenden flüssigen Phase kann grundsätzlich frei gewählt werden und liegt häufig im Bereich von 20 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung/Mischung. Bei unter Reaktionsbedingung hinreichend fließfähigen Verbindungen II kann man die Hydrierung auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchführen.

15

In einer Reihe von Fällen hat es sich bewährt, die Umsetzung in Gegenwart von Wasser durchzuführen. Der Anteil von Wasser kann, bezogen auf die zu hydrierende Mischung, bis zu 10 Gew.-%, z.B. 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 7 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-% betragen.

Die eigentliche Hydrierung erfolgt üblicherweise in Analogie zu den bekannten Hydrierverfahren für die Herstellung von Verbindungen I, wie sie im eingangs genannten Stand der Technik beschrieben werden. Hierzu wird die Verbindung II, vorzugsweise als flüssige Phase, mit dem Katalysator in Gegenwart von Wasserstoff in Kontakt gebracht. Der Katalysator kann dabei sowohl in der flüssigen Phase suspendiert werden (Suspensionsfahrweise) oder man führt die flüssige Phase über ein Katalysator-Fließbett (Fließbett-Fahrweise) oder ein Katalysator-Festbett (Festbettfahrweise). Die Hydrierung kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich ausgestaltet werden. Vorzugsweise führt man das erfindungsgemäße Verfahren in Rieselreaktoren nach der Festbettfahrweise durch. Der Wasserstoff kann dabei sowohl im Gleichstrom mit der Lösung des zu hydrierenden Edukts als auch im Gegenstrom über den Katalysator geleitet werden.

Geeignete Apparaturen zur Durchführung einer Hydrierung nach der Suspensionsfahrweise als auch zur Hydrierung am Katalysatorfließbett und am Katalysatorfestbett sind aus dem Stand der Technik bekannt, z.B. aus Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 13, S. 135 ff. sowie aus P. N. Rylander, "Hydrogenation and Dehydrogenation" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. on CD-ROM bekannt.

45

12

Die Hydrierung kann sowohl bei Wasserstoffnormaldruck als auch bei erhöhtem Wasserstoffdruck, z.B. bei einem Wasserstoffpartialdruck von wenigstens 1,1 bar, vorzugsweise wenigstens 10 bar durchgeführt werden. In der Regel wird der Wasserstoffpartialdruck einen Wert von 325 bar und vorzugsweise 300 bar nicht überschreiten. Besonders bevorzugt liegt der Wasserstoffpartialdruck im Bereich von 50 bis 300 bar. Die Reaktionstemperaturen betragen in der Regel wenigstens 30°C und werden häufig einen Wert von 150°C nicht überschreiten. Insbesondere führt man das Hydrierverfahren bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 100°C und besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 80°C durch.

Als Reaktionsgase kommen neben Wasserstoff auch wasserstoffhaltige Gase in Betracht, die keine Katalysatorgifte wie Kohlenmonoxid oder Schwefelhaltige Gase enthalten, z.B. Mischungen von Wasserstoff mit Inertgasen wie Stickstoff oder Reformers-Abgase, die üblicherweise noch flüchtige Kohlenwasserstoffe enthalten. Bevorzugt setzt man reinen Wasserstoff (Reinheit > 99,99 Vol.-%) ein.

Aufgrund der hohen Katalysatoraktivität benötigt man vergleichsweise geringe Mengen an Katalysator bezogen auf das eingesetzte Edukt. So wird man bei der diskontinuierlichen Suspensionsfahrweise in der Regel weniger als 5 mol-%, z.B. 0,2 mol-% bis 2 mol-% Ruthenium, bezogen auf 1 mol Verbindung II einsetzen. Bei kontinuierlicher Ausgestaltung des Hydrierverfahrens wird man üblicherweise das zu hydrierende Edukt II in einer Menge von 0,05 bis 3 kg/(l(Katalysator)*h), insbesondere 0,2 bis 2 kg/(l(Katalysator)*h) über den Katalysator führen.

Selbstverständlich können die in diesem Verfahren eingesetzten Katalysatoren bei nachlassender Aktivität nach den für Edelmetallkatalysatoren wie Rutheniumkatalysatoren üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden regeneriert werden. Hier sind z. B. die Behandlung des Katalysators mit Sauerstoff wie in der BE 882279 beschrieben, die Behandlung mit verdünnten, halogenfreien Mineralsäuren, wie in der US 4,072,628 beschrieben, oder die Behandlung mit Wasserstoffperoxid, z. B. in Form wässriger Lösungen mit einem Gehalt von 0,1 bis 35 Gew.-%, oder die Behandlung mit anderen oxidierenden Substanzen, vorzugsweise in Form halogenfreier Lösungen zu nennen. Üblicherweise wird man den Katalysator nach der Reaktivierung und vor dem erneuten Einsatz mit einem Lösungsmittel, z. B. Wasser, spülen.

Die folgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung:

13

Der Umsatz wurde mittels ^1H -NMR (Abnahme der Signale der aromatischen Protonen vs. Zunahme der aliphatischen Protonen) bestimmt. Der in den Beispielen angegebene Umsatz ist auf die Hydrierung der aromatischen Gruppen bezogen.

5

Die Bestimmung der Abnahme der Epoxidgruppen erfolgte durch Vergleich des Epoxidäquivalents vor und nach der Hydrierung, bestimmt jeweils nach ASTM-D-1652-88.

10 I Herstellung der Katalysatoren

1. Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren A und B (allgemeine Vorschrift).

15

Eine definierte Menge Trägermaterial in einer Schale wurde mit der maximalen Menge einer Lösung von Ruthenium(III)nitrosynitrat in Wasser getränkt, die vom jeweiligen Trägermaterial aufgenommen werden konnte. Die maximal vom jeweiligen Trägermaterial aufgenommene Flüssigkeitsmenge war zuvor anhand einer authentischen Probe bestimmt worden. Die Konzentration der Lösung wurde so bemessen, dass die gewünschte Konzentration an Ruthenium im Trägermaterial resultierte.

20

Anschließend wurde der so erhaltene Feststoff 13 h bei 120°C in einem Drehkugelofen getrocknet und wies einen Restwassergehalt von < 1 Gew.-% auf (bestimmt als Gewichtsverlust einer 10 min bei 300°C und 1 bar getrockneten Probe). Der so erhaltene Feststoff wurde in einem Reaktionsrohr 4 h bei 300 °C im Wasserstoffstrom bei Normaldruck reduziert. Nach Abkühlen und Inertisieren mit Stickstoff wurde der Katalysator durch Überleiten von 5 Vol.-% Luft in Stickstoff über einen Zeitraum von 120 min. passiviert.

25

30

Katalysator A: Trägermaterial Kieselgel-Pulver mit einem SiO_2 -Gehalt > 99,5 Gew.-% und einer spezifischen BET-Oberfläche von 68 m^2/g , einer Wasseraufnahme von 1,12 ml/g und einer Teilchengröße < 100 μm . Rutheniumgehalt des Katalysators A: 4,6 Gew.-%.

35

Katalysator B: Kieselgel-Stränge (d 4 mm, l 1 bis 10 mm) mit einem SiO_2 -Gehalt > 99,5 Gew.-% (0,3 Gew.-% Na_2O), einer spezifischen BET-Oberfläche von 169 m^2/g , einer Wasseraufnahme von 0,95 ml/g und einem Porenvolumen von 0,7 ml/g (DIN 66134). Rutheniumgehalt des Katalysator B: 4,7 Gew.-%

40

45

2. Vergleichskatalysator (Rutheniumoxidhydrat)

Man erhält Rutheniumoxidhydrat als wasserfeuchten Niederschlag durch Umsetzen einer wässrigen Lösung von Ruthenium-III-chloridhydrat, $\text{RuCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$, mit Natronlauge bei pH 8 und anschließendes Waschen mit Wasser und THF.

5

II. Hydrierung von Bisphenol-F-glycidylether in diskontinuierlicher Fahrweise (Beispiele 1 und 2 sowie Vergleichsbeispiel) und kontinuierlicher Sumpffahrweise (Beispiel 3)

10

Beispiel 1: Diskontinuierliche Hydrierung mit Katalysator A

15

In einem 300 mL-Autoklaven mit Rührer wurden 150 mL einer 50 gew.-%igen Lösung von Bisphenol-F-glycidylether in Tetrahydrofuran zusammen mit 5 g Katalysator A und etwa 3 g Wasser vorgelegt. Anschließend presste man 150 bis 250 bar reinen Wasserstoff auf und erwärmte auf 70 bis 80 °C. Während der Umsetzung wurde mit 800 U/min gerührt. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme entspannte man den Autoklav. Man ließ den Katalysator absitzen, entnahm über ein Steigrohr die überstehende Lösung und ersetzte sie durch 100 mL frische Eduktlösung. Bei 24 nachfolgenden Hydrierungen verfuhr man analog. Der Reaktionsaustrag wurde mittels ^1H -NMR untersucht. Der Umsatz, bezogen auf aromatische Gruppen, betrug in allen Umsetzungen mehr als 99 %, wobei der Anteil an hydrierten Epoxidgruppen stets unter 4 % lag. Man benötigte 0,02 % Ru/kg pro Glycidylether.

20

25

Vergleichsbeispiel: Diskontinuierliche Hydrierung an Rutheniumoxidhydrat

30

In einem 3500 mL-Autoklaven mit Rührer wurden 2400 mL einer 50%igen Lösung von Bisphenol-F-glycidylether in Tetrahydrofuran (THF), 96 mL Rutheniumoxidhydratsuspension in Tetrahydrofuran mit einem Gehalt von 25 g/l Ruthenium, hergestellt nach I.2, und 48 g Wasser bei 60 bis 70 °C vorgelegt. Anschließend presste man 150 bis 250 bar reinen Wasserstoff auf und erwärmte auf bei 70 bis 80 °C. Während der Umsetzung wurde mit 800 U/min gerührt. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme entspannte man den Autoklav. Man ließ den Katalysator absitzen, entnahm über ein Steigrohr die überstehende Lösung und ersetzte sie durch 2000 mL frische Eduktlösung. Bei 2 nachfolgenden Hydrierungen verfuhr man analog. Der Reaktionsaustrag wurde mittels ^1H -NMR untersucht.

35

40

Der Gehalt an Restaromaten betrug nach der ersten Hydrierung 2,3 %, nach der zweiten Hydrierung 18,1 % und nach der dritten Hydrierung 27 %. Der Anteil an hydrierten Epoxid-Gruppen

45

15

betrug im ersten Lauf weniger als 5 %. Man benötigte 2 g Ru/kg Diglycidylether.

Beispiel 2: Diskontinuierliche Hydrierung mit Katalysator B

5 In einem 300 mL-Autoklaven mit Rührer wurden 150 mL einer 50 Gew.-% Lösung von Bisphenol-F-glycidylether in Tetrahydrofuran, 7 g des Katalysators B (Ru/SiO₂-Stränge im Korbeinsatz) und etwa 6 g Wasser vorgelegt. Anschließend presste man 10 bis 250 bar Wasserstoff auf und erwärmte den Autoklav auf 70 bis 80 °C. Während der Umsetzung wurde mit 1000 U/min gerührt. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme entspannte man den Autoklav. Man ließ den Katalysator absitzen, entnahm über ein Steigrohr die überstehende Lösung und ersetzte sie durch 15 mL frische Eduktlösung. Bei 12 nachfolgenden Hydrierungen verfuhr man analog. Der Umsatz betrug in allen Hydrierungen mehr als 99 %, wobei der Anteil an hydrierten Epoxidgruppen stets unter 10 % lag. Man benötigte 0,05 % Ru/kg Glycidylether.

20 Beispiel 3: Kontinuierliche Hydrierung am Katalysatorbett

Als Reaktor diente elektrisch beheiztes Reaktionsrohr aus Edelstahl das mit 75 g Katalysator B (160 mL) gefüllt war, 25 einer Zulaufpumpe für das Edukt Vorrichtungen für die Probenentnahme sowie einem Abscheider mit Standregelung und einer Abgasregelung. Das Reaktionsrohr wurde von unten nach oben durchströmt.

30 In dieser Reaktionsanordnung wurden 52 g/h einer 40 Gew.-%igen Lösung Bisphenol-F-glycidylether in Tetrahydrofuran, die 2 Gew.-% Wasser enthielt, bei einer Temperatur von 50 bis 80 °C und einem Wasserstoffdruck von 130 bar hydriert.

35 Bei einer Katalysatorbelastung von 0,28 kg/l·h bezogen auf den Katalysator betrug der Umsatz mehr als 99,9 %, wobei der Anteil an hydrierten Epoxidgruppen unter 5 % lag.

40 Die Ergebnisse der Beispiele 1 bis 3 und des Vergleichsbeispiels sind in Tabelle 1 zusammengefasst:

Tabelle 1:

5	Bei- spiel	Katalysator	Anzahl der Durchgänge	Umsatz [%]	Anteil an hydrierten Epoxidgrup- pen [%]	Anteil an Restaromat [%]
	1	A	25	> 99	< 4	< 1
10	Va	Ruthenium- oxidhydrat	1	97,7	< 5	2,3
	Vb	Ruthenium- oxidhydrat	2	81,9	n.b.	18,1
	Vc	Ruthenium- oxidhydrat	3	73	n.b.	27
15	2	B	13	> 99	< 10	< 1
	3	B	kontinu- ierlich	> 99,9	< 5	< 1

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von cycloaliphatischen Verbindungen
5 I, die Seitenketten mit Epoxidgruppen aufweisen, durch heterogen-katalytische Hydrierung einer Verbindung II, die wenigstens eine carbocyclische, aromatische Gruppe und wenigstens eine Seitenkette mit wenigstens einer Epoxid-Gruppe aufweist, an einem Ruthenium-Katalysator,
- 10 dadurch gekennzeichnet, dass der Ruthenium-Katalysator erhältlich ist durch:
- i) ein oder mehrfaches Behandeln eines Trägermaterials auf
15 Basis von amorphem Siliziumdioxid mit einer halogenfreien wässrigen Lösung einer niedermolekularen Rutheniumverbindung und anschliessendes Trocknen des behandelten Trägermaterials bei einer Temperatur unterhalb 200°C,
- 20 ii) Reduktion des in i) erhaltenen Feststoffs mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 350°C,
- 25 wobei man Schritt ii) unmittelbar im Anschluss an Schritt i) durchführt.
2. Verfahren Anspruch 1, worin der Träger auf Basis von amorphem
30 Siliziumdioxid eine BET-Oberfläche im Bereich von 30 bis 700 m²/g aufweist.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der
35 Ruthenium-Katalysator Ruthenium in einer Menge von 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Trägers, enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1 wobei der Ruthenium-Katalysator weniger als 0,05 Gew.-% Halogen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators enthält, und aus:
- 40 - einem Trägermaterial auf Basis von amorphem Siliziumdioxid und

- elementarem Ruthenium, das auf dem Träger in atomar-disperser Form und/oder in Form von Ruthenium-Partikeln vorliegt,
- 5 besteht, wobei der Katalysator im Wesentlichen keine Ruthenium-Partikel und/oder Agglomerate mit Durchmessern oberhalb 10 nm aufweist.
- 10 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung II als Lösung in einem gegenüber der Hydrierung inerten organischen Lösungsmittel einsetzt, wobei die Lösung 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Lösungsmittel, Wasser enthält.
- 15 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung II ausgewählt ist unter aromatischen Glycidylethern und deren Oligomeren, die noch Glycidylgruppen aufweisen.
- 20 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung II ausgewählt ist unter Bis(4-glycidyloxyphenyl)methan und 2,2-Bis(4-glycidyloxyphenyl)propan und deren Oligomeren, die noch Glycidylgruppen aufweisen.
- 25 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung II ausgewählt ist unter aromatischen N-Glycidylaminen und deren Oligomeren, die noch Glycidylgruppen aufweisen.
- 30 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung bei einem Wasserstoffpartialdruck im Bereich von 10 bis 300 bar durchführt.
- 35 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 150°C durchführt.
- 40 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung an einem Katalysatorfestbett durchführt.
- 45 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung in flüssiger Phase, enthaltend den Katalysator in Form einer Suspension, durchführt.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Dezember 2002 (19.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/100538 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 23/46,
37/18, C07D 303/02, C07C 5/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/06348

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Juni 2002 (10.06.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 28 204.4 11. Juni 2001 (11.06.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE). VANOPPEN, Dominic
[BE/BE]; Dahlialaan 12, B-2950 Kapellen (BE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÖTTCHER, Arnd
[DE/DE]; Siebenpfeifferstrasse 15, 67227 Frankenthal
(DE). ARNDT, Jan-Dirk [DE/DE]; Uhlandstrasse 2,
68167 Mannheim (DE).

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter,
Kinzebach & Partner, Ludwigsplatz 4, 67059 Lud-
wigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 27. März 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF CYCLOALIPHATIC COMPOUNDS HAVING SIDE CHAINS WITH
EPOXY GROUPS BY HYDROGENATION ON RU/SI02 CATALYSTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CYCLOALIPHATISCHEN VERBINDUNGEN, DIE SEITEN-
KETTEN MIT EPOXIDGRUPPEN AUFWEISEN, DURCH HYDRIERUNG AN RU/SI02 KATALYSATOREN

(57) Abstract: A method for the production of cycloaliphatic compounds (I) having side chains with epoxy groups by heteroge-
nous-catalytic hydrogenation of a compound (II) having at least one carbocyclic, aromatic group and at least one side chain with
at least one epoxy group, on a ruthenium catalyst, characterized in that the ruthenium catalyst is obtained by i) single or multiple
treatment of an amorphous silicon dioxide based carrier material with a halogen-free aqueous solution of a low-molecular ruthenium
compound and subsequent drying of the treated carrier material at a temperature of less than 200° C, ii) reduction of the solid obtained
in I) with hydrogen at a temperature ranging from 100 to 350° C, wherein step ii) is carried out directly after step i).

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von cycloaliphatischen Verbindungen (I), die Seitenketten mit Epoxidgruppen
aufweisen durch heterogen-katalische Hydrierung einer Verbindung (II), die wenigstens eine carbocyclische, aromatische Gruppe
und wenigstens eine Seitenkette mit wenigstens einer Epoxid-Gruppe aufweist, an einem Ruthenium-Katalysator, das dadurch ge-
kennzeichnet ist, dass der Ruthenium-Katalysator erhältlich ist durch: i) ein oder mehrfaches Behandeln eines Trägermaterials auf
Basis von amorphem Siliziumdioxid mit einer halogenfreien wässrigen Lösung einer niedermolekularen Rutheniumverbindung und
anschliessendes Trocknen des behandelten Trägermaterials bei einer Temperatur unterhalb 200 °C; ii) Reduktion des in (i) erhaltenen
Feststoffs mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 350 °C, wobei man Schritt (ii) unmittelbar im Anschluss an
Schritt (i) durchführt.

WO 02/100538 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/06348

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B01J23/46 B01J37/18 C07D303/02 C07C5/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 B01J C07D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, API Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 130 344 A (HARA YOSHINORO ET AL) 10 October 2000 (2000-10-10) example 3 column 4, line 24 - line 29 column 5, line 46 - line 58	1-4,6,7, 9-12
X	US 3 336 241 A (SBOKAL EDWARD C) 15 August 1967 (1967-08-15) cited in the application column 5, line 70 - column 6, line 19 column 6, line 12 example 8	1
A	US 5 334 790 A (RICHARD MICHAEL A ET AL) 2 August 1994 (1994-08-02) example 12	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 November 2002

Date of mailing of the international search report

25/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Besselmann, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/06348

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 6130344	A	10-10-2000	EP	0921141 A1	09-06-1999
			JP	11217379 A	10-08-1999
US 3336241	A	15-08-1967	BE	655567 A	10-05-1965
			CH	465572 A	30-11-1968
			DE	1232136 B	
			FR	1434157 A	08-04-1966
			GB	1094138 A	06-12-1967
			NL	6413232 A	13-05-1965
			SE	334151 B	19-04-1971
US 5334790	A	02-08-1994	AU	3782893 A	13-09-1993
			CN	1080274 A	05-01-1994
			EP	0629182 A1	21-12-1994
			JP	7507767 T	31-08-1995
			WO	9316971 A1	02-09-1993
			US	5424264 A	13-06-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06348

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J23/46 B01J37/18 C07D303/02 C07C5/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C07D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, API Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 130 344 A (HARA YOSHINORO ET AL) 10. Oktober 2000 (2000-10-10) Beispiel 3 Spalte 4, Zeile 24 - Zeile 29 Spalte 5, Zeile 46 - Zeile 58	1-4, 6, 7, 9-12
X	US 3 336 241 A (SBOKAL EDWARD C) 15. August 1967 (1967-08-15) in der Anmeldung erwähnt Spalte 5, Zeile 70 - Spalte 6, Zeile 19 Spalte 6, Zeile 12 Beispiel 8	1
A	US 5 334 790 A (RICHARD MICHAEL A ET AL) 2. August 1994 (1994-08-02) Beispiel 12	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. November 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/11/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Besselmann, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06348

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6130344	A	10-10-2000	EP 0921141 A1	09-06-1999
			JP 11217379 A	10-08-1999
US 3336241	A	15-08-1967	BE 655567 A	10-05-1965
			CH 465572 A	30-11-1968
			DE 1232136 B	
			FR 1434157 A	08-04-1966
			GB 1094138 A	06-12-1967
			NL 6413232 A	13-05-1965
			SE 334151 B	19-04-1971
US 5334790	A	02-08-1994	AU 3782893 A	13-09-1993
			CN 1080274 A	05-01-1994
			EP 0629182 A1	21-12-1994
			JP 7507767 T	31-08-1995
			WO 9316971 A1	02-09-1993
			US 5424264 A	13-06-1995

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Dezember 2002 (19.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/100538 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 23/46,
37/18, C07D 303/02, C07C 5/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/06348

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Juni 2002 (10.06.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 28 204.4 11. Juni 2001 (11.06.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÖTTCHER, Arnd
[DE/DE]; Siebenpfeifferstrasse 15, 67227 Frankenthal
(DE). VANOPPEN, Dominic [BE/BE]; Dahlialaan 12,
B-2950 Kapellen (BE). ARNDT, Jan-Dirk [DE/DE];
Uhlandstrasse 2, 68167 Mannheim (DE).

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter,
Kinzebach & Partner, Ludwigsplatz 4, 67059 Lud-
wigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 27. März 2003

(48) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten
Fassung: 20. November 2003

(15) Informationen zur Berichtigung:
siehe PCT Gazette Nr. 47/2003 vom 20. November 2003,
Section II

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF CYCLOALIPHATIC COMPOUNDS HAVING SIDE CHAINS WITH
EPOXY GROUPS BY HYDROGENATION ON RU/SI02 CATALYSTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CYCLOALIPHATISCHEN VERBINDUNGEN, DIE SEITEN-
KETTEN MIT EPOXIDGRUPPEN AUFWEISEN, DURCH HYDRIERUNG AN RU/SI02 KATALYSATOREN

(57) Abstract: A method for the production of cycloaliphatic compounds (I) having side chains with epoxy groups by heteroge-
neous-catalytic hydrogenation of a compound (II) having at least one carbocyclic, aromatic group and at least one side chain with
at least one epoxy group, on a ruthenium catalyst, characterized in that the ruthenium catalyst is obtained by i) single or multiple
treatment of an amorphous silicon dioxide based carrier material with a halogen-free aqueous solution of a low-molecular ruthenium
compound and subsequent drying of the treated carrier material at a temperature of less than 200° C, ii) reduction of the solid obtained
in I) with hydrogen at a temperature ranging from 100 to 350° C, wherein step ii) is carried out directly after step i).

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von cycloaliphatischen Verbindungen (I), die Seitenketten mit Epoxidgruppen
aufweisen durch heterogen-katalytische Hydrierung einer Verbindung (II), die wenigstens eine carbocyclische, aromatische Gruppe
und wenigstens eine Seitenkette mit wenigstens einer Epoxid-Gruppe aufweist, an einem Ruthenium-Katalysator, das dadurch ge-
kennzeichnet ist, dass der Ruthenium-Katalysator erhältlich ist durch: i) ein oder mehrfaches Behandeln eines Trägermaterials auf
Basis von amorphem Siliziumdioxid mit einer halogenfreien wässrigen Lösung einer niedermolekularen Rutheniumverbindung und
anschliessendes Trocknen des behandelten Trägermaterials bei einer Temperatur unterhalb 200 °C; ii) Reduktion des in (i) erhaltenen
Feststoffs mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 350 °C, wobei man Schritt (ii) unmittelbar im Anschluss an
Schritt (i) durchführt.

WO 02/100538 A3